



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 209 246 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
29.05.2002 Patentblatt 2002/22

(51) Int Cl. 7: **C23C 4/12, C23C 4/08,
C22C 38/18, C22C 38/34**

(21) Anmeldenummer: 01126260.7

(22) Anmeldetag: 06.11.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 07.11.2000 DE 10055048

(71) Anmelder: OSU Maschinenbau GmbH
47169 Duisburg (DE)

(72) Erfinder:
• Krüger, Jürgen, Dipl.-Ing.
45145 Essen (DE)
• Knepper, Michael, Dr.
45470 Mülheim an der Ruhr (DE)

(74) Vertreter:
Werner, Hans-Karsten, Dr.Dipl.-Chem. et al
Patentanwälte
Von Kreisler-Selting-Werner
Postfach 10 22 41
50462 Köln (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von verschleiss- und/oder korrosionsfesten
Oberflächenbeschichtungen sowie Mittel zur Durchführung desselben**

(57) Das Verfahren zur Herstellung von verschleiß- und/oder korrosionsfesten Oberflächenbeschichtungen durch thermisches Spritzen von Stahllegierungen enthaltend 20 bis 50 Gew.-% Chrom und 3 bis 10 Gew.-% Silizium sowie gegebenenfalls weiteren Legierungskomponenten auf Bauteilen aus niedriglegierten Stahllegierungen besteht darin, dass das Spritzen erfolgt unter Verwendung von Fülldrähten bestehend aus einer Stahlhülle und einer pulverförmigen Füllung, welche die

der Stahlhülle fehlenden Komponenten der Oberflächenbeschichtung enthält.

Durch Versiegelung entstehen verbesserte Eigenschaften, die Fülldrähte zur Durchführung des Verfahrens sind so gewählt, dass die Legierung der Oberflächenbeschichtung die gewünschte Legierungszusammensetzung aufweist.

EP 1 209 246 A2

Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von verschleiß- und/oder korrosionsfesten Oberflächenbeschichtungen durch thermisches Spritzen von Stahllegierungen enthaltend 20 bis 50 Gew.-% Chrom und 3 bis 10 Gew.-% Silizium sowie gegebenenfalls weitere Legierungskomponenten.

[0002] Weiterhin betrifft die Erfindung Mittel zur Durchführung des Verfahrens.

[0003] Ein gattungsgemäßes Verfahren ist bekannt aus der DE-A-198 03 084, in der die Verwendung von Pulver einer Stahllegierung beschrieben ist mit mehr als 20 bis 50% Chrom, mehr als 3 bis 10 Gew.-% Silizium, wobei der Rest Eisen einschließlich unvermeidbarer Verunreinigungen ist, zum thermischen Beschichten von Metallteilen, die im Betrieb dem Korrosionsangriff durch chlor- und/oder chlorid- und/oder sulfathaltigen Medien ausgesetzt sind. Es handelt sich somit insbesondere um Beschichtungen auf Metallbauteilen, die bei heißen chlor- und/oder chlorid- und/oder sulfathaltigen Medien zum Einsatz kommen sollen, beispielsweise bei der thermischen Müllentsorgung oder der Kupferraffinierung.

[0004] Die Eisen-Chrom-Silizium-Legierungen zum Beschichten werden beispielsweise durch direktes Verdüsen der Legierungsschmelze oder durch Induktionsabtropfschmelzen stabförmige Elektroden aus der entsprechenden Legierung hergestellt. Aufgetragen wird das Pulver durch thermische Spritzverfahren, und zwar mittels Flammsspritzen einschließlich Hochgeschwindigkeitsflammspritzen.

[0005] Bei der Pulverspritztechnologie wird der Werkstoff in Form von Pulver in einer energiereichen Wärmequelle geschmolzen und durch geeignete Mittel in Form feiner Tröpfchen auf die Bauteiloberfläche aufgespritzt.

[0006] Einfacher, preiswerter und bezüglich der Schichtdicken leichter reproduzierbar ist aber die sogenannte Drahtspritztechnologie, bei der der Draht in einer energiereichen Wärmequelle geschmolzen und durch geeignete Mittel in Form feiner Tröpfchen auf die Bauteiloberfläche aufgespritzt wird.

[0007] Die gemäß DE-A-198 03 084 brauchbaren Legierungen sind aber nicht geeignet, zu einem Draht verarbeitet zu werden, weshalb bisher nur die Pulverspritztechnologie zur Anwendung kommen konnte.

[0008] Die Erfindung hat sich zunächst die Aufgabe gestellt, Beschichtungen gemäß DE-A-198 03 084 leichter, preiswerter und zuverlässiger herzustellen und dabei auch die Drahtspritztechnologie einsetzen zu können. Weiterhin hat sie sich die Aufgabe gestellt, Korrosionsschutz auch auf anderen Anwendungsgebieten zu entwickeln.

[0009] Diese Aufgabe wurde jetzt gelöst durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1, d.h. bei einem Verfahren, bei dem das Spritzen erfolgt unter Verwendung von Fülldrähten bestehend aus einer Stahlhülle und einer pulverförmigen Füllung, welche die der Stahlhülle fehlen-

den Legierungskomponenten der Oberflächenbeschichtung enthält.

[0010] Die Hülle dieser Fülldrähte besteht vorzugsweise aus einem nahtlosen Rohr, einem geschweißten Rohr oder aus einem gefalzten Band.

[0011] Die Füllung des Fülldrahtes besteht vorzugsweise aus Eisen, Chrom, Silizium, Bor, Molybdän, Niobium, Mangan, Kohlenstoff, Nickel, Kobalt, Cer, Hafnium, Zirkonium und/oder Yttrium.

[0012] Die Dimension der Hülle und die Menge der Füllung des Fülldrahtes werden vorzugsweise so aufeinander abgestimmt, dass die resultierende Legierung besteht aus

- 24 bis 35 Gew.-% Chrom,
- 2 bis 9 Gew.-% Silizium,
- 0,5 bis 3 Gew.-% Bor,
- 0,5 bis 8 Gew.-% Molybdän,
- 1 bis 4 Gew.-% Mangan,
- bis 0,15 Gew.-% Kohlenstoff,
- bis 30 Gew.-% Nickel

und der Rest, mindestens jedoch 10 Gew.-%, Eisen einschließlich der nicht vermeidbaren Verunreinigungen.

[0013] Besonders bevorzugt sind Fülldrähte, bei denen die resultierende Legierung zusätzlich enthält

- bis 5 Gew.-% Niobium,
- bis 4 Gew.-% Kobalt,
- bis 0,5 Gew.-% Cer,
- bis 0,5 Gew.-% Hafnium,
- bis 0,5 Gew.-% Zirkonium,
- bis 1 Gew.-% Yttrium.

[0014] Besonders bevorzugt sind resultierende Legierungen, welche

- 26 - 34 Gew.-% Chrom
- 4 - 8 Gew.-% Silizium
- 1 - 2,5 Gew.-% Bor
- 1 - 7,5 Gew.-% Molybdän
- 2 - 4 Gew.-% Mangan

enthalten.

[0015] Das Verfahren unter Verwendung der speziellen Fülldrähte erfolgt vorzugsweise im Lichtbogen-Drahtspritzen oder Flamm-Drahtspritzen, wobei auch Hochgeschwindigkeitslichtbogen-Drahtspritzen und Hochgeschwindigkeitsflam-Drahtspritzen in Frage kommen.

[0016] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die Fülldrähte zur Durchführung des Verfahrens bestehend aus einer Stahlhülle und einer pulverförmigen Füllung, welche die der Stahlhülle fehlenden Komponenten der Oberflächenbeschichtung enthält. Vorzugsweise handelt es sich um Fülldraht, bei dem die Hülle und die Füllung zusammen enthalten

- 24 bis 35 Gew.-% Chrom,
- 2 bis 9 Gew.-% Silizium,
- 0,5 bis 3 Gew.-% Bor,
- 0,5 bis 8 Gew.-% Molybdän,
- 1 bis 4 Gew.-% Mangan,
- bis 0,15 Gew.-% Kohlenstoff,
- bis 30 Gew.-% Nickel

und der Rest Eisen, mindestens jedoch 10 Gew.-% einschließlich der nicht vermeidbaren Verunreinigungen.

[0017] Schließlich sind besonders bevorzugt Fülldrähte, bei denen Hülle und Füllung zusammen enthalten

- bis 5 Gew.-% Niobium,
- bis 4 Gew.-% Kobalt,
- bis 0,5 Gew.-% Cer,
- bis 0,5 Gew.-% Hafnium,
- bis 0,5 Gew.-% Zirkonium,
- bis 1 Gew.-% Yttrium.

[0018] Schließlich wurde festgestellt, dass die erfindungsgemäß hergestellten Oberflächenbeschichtungen auch auf dem Gebiet des Korrosionsschutzes einsetzbar sind für nasse, salzhaltige Medien bei Raumtemperatur. Dabei können sie bezüglich ihrer Eigenschaften verbessert werden durch zusätzliches Versiegeln mit einem Zweikomponenten-Epoxidharz. Dieses Ergebnis war überraschend, da die Versiegelung mit üblichen Oberflächenbeschichtungen beispielsweise auf Basis von acetonlöslichen Bakelitharzen zu keiner weiteren Verbesserung der Eigenschaften führt. Es gibt bisher keine Erklärung für diese unterschiedlichen Eigenschaften bei der Versiegelung mit üblichen Beschichtungen sowie speziellen Zweikomponenten-Epoxidharzen.

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren und die dazu verwendeten Fülldrähte sind in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert.

Beispiele

[0020] Fülldrähte bestehend aus einer Hülle und einer Pulverfüllung wurden hergestellt, wobei Hülle und Füllung pro laufende Länge des Drahtes zu folgenden Zusammensetzungen geführt haben:

OSU 3552 Fe 29,00Cr 5,00Si 1,00B 3,50Mn
1,10Ni 1,30Mo 0,060C

[0021] Probebleche der Abmessungen 100 x 50 x 2 mm (ST37) wurden einmal dicker und einmal dünner mit einem Lichtbogen-Spritzgerät beschichtet und teilweise auch noch mit einem Korrosionsslack versiegelt. Zum Vergleich wurden Probebleche beschichtet mit einer Nickelbasislegierung, OSU 0602. Es handelt sich um einen handelsüblichen aber teuren Schweißdraht aus dem Werkstoff 2.4831 mit der Richtanalyse (in Gew.-%)

Ni: ≥ 60 Cr: 20-22, Fe: $\leq 2,0$, C: $\leq 0,05$, Mn: $\leq 0,5$, Si: $\leq 0,5$, Mo: 8-10,0, Co $\leq 1,0$; Al $\leq 0,3$; Ti: $\leq 0,4$; Nb: $\leq 3,2-4,1$

[0022] Getestet wurden somit folgende Proben:

1. Schicht OSU 3552 dünn, nicht versiegelt
2. Schicht OSU 3552 dick, nicht versiegelt
3. Schicht OSU 3552 dünn, versiegelt mit ketongelöstem Bakelittlack (OSU P10)
4. Schicht OSU 3552 dick, versiegelt mit OSU P10
5. Schicht OSU 3552 dünn, versiegelt mit zweikomponentigem Epoxidharz (OSU OS)
6. Schicht OSU 3552 dick, versiegelt mit OSU OS
7. Schicht OSU 0602 dünn, nicht versiegelt
8. Schicht OSU 0602 dick, nicht versiegelt
9. Schicht OSU 0602 dünn, versiegelt mit OSU P10
10. Schicht OSU 0602 dick, versiegelt mit OSU P10
11. Schicht OSU 0602 dünn, versiegelt mit OSU OS
12. Schicht OSU 0602 dick, versiegelt mit OSU OS

[0023] Die Proben wurden bis zu 3 Wochen im Salzsprühtest nach DIN 50021 SS ausgelagert. Die Untersuchung ergab, dass durch eine Beschichtung mit den Legierungen OSU 0602 und OSU 3552 sowohl dünn wie dick bereits nach 21,5 Stunden auf den Proben flächiger Rotrost entstanden war. Zum weiteren Vergleich wurden Platten aus massiven Alloy 625 und Alloy 316 getestet. Diese Legierungen haben folgende Zusammensetzung:

Alloy 625	2.4856, Ni Cr22 Mo9 Nb
Alloy 316	Stahl 316 L, 1.4430, X2 CrNiMo 19 12

[0024] Es handelt sich um sehr teure aber im Salzsprühtest bewährte korrosionsbeständige Materialien.

[0025] Die Beschichtungen mit OSU 0602 und Versiegelungen mit einem ketongelösten Bakelittlack und einer zweikomponentigen Epoxidlackierung zeigten auch nach drei Wochen keine Veränderungen, während Beschichtungen mit der Legierung OSU 3552 sowohl dick wie dünn bei einer Versiegelung mit einem ketongelösten Bakelittlack bereits nach 21,5 Stunden flächigen Rotrost zeigten. Bei einer Versiegelung mit einem Zweikomponenten-Epoxidharz wurde nach 21,5 Stunden noch keine Veränderung beobachtet und erst nach einer Woche trat flächiger Rotrost auf.

[0026] Die Spritzschichten aus dem Werkstoff OSU 3552 sind somit mit geeigneter Versiegelung bereits recht beständig gegen das Korrosionsmedium. Mit dem acetongelösten Bakelit versiegelt versagen diese Proben deutlich früher als mit dem Zweikomponenten-Epoxid versiegelt. Spritzschichten aus dem teuren OSU 0602 in verschiedenen Schichtdicken sind demgegenüber mit beiden Versieglerarten im Salzsprühklima nach DIN 50021 SS beständiger.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von verschleiß- und/oder korrosionsfesten Oberflächenbeschichtungen durch thermisches Spritzen von Stahllegierungen enthaltend 20 bis 50 Gew.-% Chrom und 3 bis 10 Gew.-% Silizium sowie gegebenenfalls weiteren Legierungskomponenten auf Bauteilen aus niedriglegierten Stahllegierungen, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Spritzen erfolgt unter Verwendung von Fülldrähten bestehend aus einer Stahlhülle und einer pulverförmigen Füllung, welche die der Stahlhülle fehlenden Komponenten der Oberflächenbeschichtung enthält.
 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hülle aus einem nahtlosen Rohr, einem geschweißten Rohr oder aus einem gefalteten Band besteht.
 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Füllung Eisen, Chrom, Silizium, Bor, Molybdän, Niobium, Mangan, Kohlenstoff, Nickel, Kobalt, Cer, Hafnium, Zirkonium und/oder Yttrium enthält.
 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die resultierende Legierung
 - 24 bis 35 Gew.-% Chrom,
 - 2 bis 9 Gew.-% Silizium,
 - 0,5 bis 3 Gew.-% Bor,
 - 0,5 bis 8 Gew.-% Molybdän,
 - 1 bis 4 Gew.-% Mangan,
 - bis 0,15 Gew.-% Kohlenstoff,
 - bis 30 Gew.-% Nickel
 und der Rest, mindestens jedoch 10 Gew.-% Eisen einschließlich der nicht vermeidbaren Verunreinigungen enthält.
 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die resultierende Legierung zusätzlich enthält
 - bis 5 Gew.-% Niobium,
 - bis 4 Gew.-% Kobalt,
 - bis 0,5 Gew.-% Cer,
 - bis 0,5 Gew.-% Hafnium,
 - bis 0,5 Gew.-% Zirkonium,
 - bis 1 Gew.-% Yttrium.
 6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Fülldraht aufgespritzt wird durch Lichtbogen-Drahtspritzen oder Flamm-Drahtspritzen.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die aufgespritzte Oberflächenbeschichtung zusätzlich versiegelt wird mit einem Zweikomponenten-Epoxidharz.
8. Fülldraht zur Durchführung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, bestehend aus einer Stahlhülle und einer pulverförmigen Füllung, welche die der Stahlhülle fehlenden Komponenten der Oberflächenbeschichtung enthält.
9. Fülldraht gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hülle und die Füllung zusammen enthalten
 - 24 bis 35 Gew.-% Chrom,
 - 2 bis 9 Gew.-% Silizium,
 - 0,5 bis 3 Gew.-% Bor,
 - 0,5 bis 8 Gew.-% Molybdän,
 - 1 bis 4 Gew.-% Mangan,
 - bis 0,15 Gew.-% Kohlenstoff,
 - bis 30 Gew.-% Nickel
 und der Rest, mindestens jedoch 10 Gew.-% Eisen einschließlich der nicht vermeidbaren Verunreinigungen enthält.
10. Fülldraht gemäß Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** Hülle und Füllung zusammen enthalten
 - bis 5 Gew.-% Niobium,
 - bis 4 Gew.-% Kobalt,
 - bis 0,5 Gew.-% Cer,
 - bis 0,5 Gew.-% Hafnium,
 - bis 0,5 Gew.-% Zirkonium,
 - bis 1 Gew.-% Yttrium.

DERWENT-ACC-NO: 2002-437520

DERWENT-WEEK: 200270

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Production of wear- and/or corrosion-resistant surface coatings comprises thermally spraying steel alloys onto components made from low alloyed steel alloys using cored wires made from a steel sleeve and a powdered filler

INVENTOR: KNEPPER, M; KRUEGER, J

PRIORITY-DATA: 2000DE-1055048 (November 7, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
EP 1209246 A2	May 29, 2002	G	004	C23C 004/12

INT-CL (IPC): C22C038/18, C22C038/34 , C23C004/08 , C23C004/12

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 1209246A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Production of wear- and/or corrosion-resistant surface coatings comprises thermally spraying steel alloys containing 20-50 wt.% chromium, 3-10 wt.% silicon and optionally further alloying components onto components made from low alloyed steel alloys using cored wires made from a steel sleeve and a powdered filler containing the components of the surface coating absent in the steel sleeve.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for a cored wire for carrying out the process.

Preferred Features: The filler is made from Fe, Cr, Si, B, Mo, Nb, Mn, C, Ni, Co, Ce, Hf, Zr and/or Y. The resulting alloy contains (in wt.%) 24-35 Cr, 2-9 Si, 0.5-3 B, 0.5-8 Mo, 1-4 Mn, up to 0.15 C, up to 30 Ni and a balance of Fe and impurities.

USE - Used for coating components made from low alloyed steel alloys.

ADVANTAGE - The coatings have high wear and corrosion resistance.

----- KWIC -----

Basic Abstract Text - ABTX (1):

NOVELTY - Production of wear- and/or corrosion-resistant surface coatings comprises thermally spraying steel alloys containing 20-50 wt.% chromium, 3-10 wt.% silicon and optionally further alloying components onto components made from low alloyed steel alloys using cored wires made from a steel sleeve and a powdered filler containing the components of the surface coating absent in the steel sleeve.

Basic Abstract Text - ABTX (3):

Preferred Features: The filler is made from Fe, Cr, Si, B, Mo, Nb, Mn, C, Ni, Co, Ce, Hf, Zr and/or Y. The resulting alloy contains (in wt.%) 24-35 Cr, 2-9 Si, 0.5-3 B, 0.5-8 Mo, 1-4 Mn, up to 0.15 C, up to 30 Ni and a balance of Fe and impurities.

Basic Abstract Text - ABTX (4):

USE - Used for coating components made from low alloyed steel alloys.

Title - TIX (1):

Production of wear- and/or corrosion-resistant surface coatings comprises thermally spraying steel alloys onto components made from low alloyed steel alloys using cored wires made from a steel sleeve and a powdered filler

Standard Title Terms - TTX (1):

PRODUCE WEAR CORROSION RESISTANCE SURFACE COATING COMPRISE
THERMAL SPRAY
STEEL ALLOY COMPONENT MADE LOW ALLOY STEEL ALLOY CORE WIRE MADE
STEEL SLEEVE
POWDER FILL